

ШОППЕРТ АНДРЕЙ АНДРЕЕВИЧ

**ВЛИЯНИЕ СОЛЕЙ АЛЮМИНИЯ НА РАЗЛОЖЕНИЕ ЩЕЛОЧНО-
АЛЮМИНАТНЫХ РАСТВОРОВ**

Специальность 05.16.02 – Metallургия чёрных,
цветных и редких металлов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Екатеринбург – 2013

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина».

Научный руководитель:

- кандидат технических наук, профессор
ЛОГИНОВА Ирина Викторовна

Официальные оппоненты:

- КОЖЕВНИКОВ Георгий Николаевич
доктор технических наук, профессор,
ФГУБН Институт металлургии УрО
РАН, заведующий лабораторией
электротермии

- САБИРЗЯНОВ Наиль Аделевич
доктор технических наук, ФГУБН
Институт химии твердого тела УрО
РАН, ведущий научный сотрудник
лаборатории гидрохимии гетерогенных
процессов

Ведущее предприятие:

- Богословский алюминиевый завод
филиал ОК «Российский алюминий»

Защита диссертации состоится «07» июня 2013 г. в 15⁰⁰ на заседании диссертационного совета Д 212.285.05 на базе ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 28, Третий учебный корпус, ауд. Х-509

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина».

Автореферат разослан «06» мая 2013 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор технических наук, профессор

Карелов С.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы

Процесс разложения щелочно-алюминатных растворов является одним из основных переделов в технологии получения глинозема и алюминия, от которого во многом зависят производительность и экономика глиноземных и алюминиевых заводов, качество получаемых продуктов.

Основные задачи усовершенствования процесса декомпозиции состоят в получении гидроксида алюминия необходимой крупности и чистоты, в увеличении скорости и процента разложения алюминатных растворов.

В настоящее время для получения крупнодисперсного продукта идут по пути увеличения затравочного гидроксида в обороте, а также активно используется явление агломерации гидроксида алюминия при высоком содержании каустической щелочи и низком каустическом модуле раствора.

Высокое затравочное отношение приводит к обороту до 80% гидроксида алюминия, который постоянно находится в незавершенном производстве, а также требует большого количества оборудования для его классификации. Кроме того, высокое значение затравочного отношения снижает эффективный объем декомпозера.

Поэтому с момента начала использования процесса Байера в промышленных масштабах и по сей день ведется поиск путей усовершенствования стадии декомпозиции и разработка новых способов разложения щелочно-алюминатных растворов, которые позволили бы снизить себестоимость производства глинозема при одновременном получении глинозема необходимого качества.

Одним из актуальных направлений глиноземного производства становится получение высокодисперсных оксидов и гидроксидов алюминия, необходимых для химической, нефтехимической, газоперерабатывающей, строительной и других отраслей промышленности. Кроме того, опыт зарубежных заводов показывает, что производство данной продукции позволяет повысить экономическую эффективность предприятия.

Цель и задачи работы

Целью диссертационной работы является исследование возможности усовершенствования стадии декомпозиции при использовании солей алюминия в качестве модификатора, а также разработка технологии получения оксидов и гидроксидов алюминия неметаллургического назначения.

Сформулированы следующие задачи:

1. Исследовать влияние различных солей алюминия на разложение щелочно-алюминатного раствора с целью получения активной затравки.
2. Изучить влияние режима перемешивания на процесс декомпозиции при использовании активной затравки.

3. Объяснить механизм осаждения частиц гиббсита на поверхности активной затравки и механизм перекристаллизации с измельчением.

4. На основании полученных данных разработать усовершенствованную технологическую схему декомпозиции алюминатных растворов.

5. Изучить возможность получения неметаллургических гидроксидов и оксидов алюминия с использованием активной затравки.

Научная значимость и новизна

Впервые был получен крупнокристаллический гидроксид алюминия с высокой удельной поверхностью при использовании солей алюминия в качестве модификатора. Изучено влияние основных параметров декомпозиции на данный процесс.

Было показано, что гидроксид алюминия, полученный при помощи солей алюминия, обладает высокой активностью, и также может быть использован для быстрого разложения щелочно-алюминатных растворов при низких затравочных отношениях.

Изучена кинетика декомпозиции при использовании активной затравки. На основании полученных данных объяснен механизм осаждения кристаллов гиббсита на затравке.

Показано, что активный глинозем, полученный при помощи солей алюминия, может быть использован для получения гидроксидов и оксидов алюминия неметаллургического назначения.

Достоверность полученных результатов подтверждается всесторонним изучением информации связанной с разложением щелочно-алюминатных растворов, использованием современных физических и физико-химических методов анализа: ИК-спектроскопия, рентгеноструктурный анализ, электронная микроскопия, лазерная гранулометрия, термические методы анализа (ДТА и ТГА) и классический химический анализ. Кроме того применялись стандартные отраслевые методики и программные пакеты. Полученные данные соответствуют теории декомпозиции щелочно-алюминатных растворов при использовании активной затравки.

Практическая значимость

Разработан процесс осаждения активного гидроксида алюминия из щелочно-алюминатных растворов при помощи солей алюминия. Использование полученного активного гидроксида в качестве затравки сокращает продолжительность процесса как минимум в 3 раза, а затравочное отношение – в 10-20 раз.

Использование активного гидроксида алюминия в качестве затравки при повышенных температурах и интенсивном перемешивании позволяет получить высокодисперсный гидроксид алюминия, рыночная цена которого в 1,5 раза

выше, чем металлургического. Поэтому предлагаемая технология позволяет повысить рентабельность глиноземного завода.

Личный вклад автора состоит в обзоре литературы по декомпозиции щелочно-алюминатных растворов и применении солей алюминия для получения гидроксида алюминия неметаллургического назначения, планировании и проведении всех экспериментов, обработке и объяснении полученных результатов.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Высокие температуры и интенсивное механическое перемешивание, характерные для декомпозиции процесса Байера, приводят к измельчению продукта при использовании активной затравки за счет вторичного зародышеобразования и перекристаллизации с измельчением. Низкие температура и скорость перемешивания при использовании активной затравки наоборот приводят к образованию крупнодисперсного гидроксида алюминия с развитой поверхностью, за счет смены механизма кристаллизации гиббсита из щелочно-алюминатного раствора.

2. Явление перекристаллизации с измельчением при использовании активной затравки в условиях, характерных для промышленной декомпозиции щелочно-алюминатных растворов, может быть использовано для получения гидроксида алюминия неметаллургического назначения с низкой себестоимостью.

Апробация работы

Основные положения диссертационной работы представлялись на XVI Уральской международной конференции молодых ученых «Студент и научно-технический прогресс» (г. Екатеринбург, 2009) и на II международной интерактивной научно-практической конференции «Инновации в материаловедении и металлургии» (г. Екатеринбург, 2012).

Публикации

По результатам работы опубликовано 6 научных работ, в том числе 1 статья в рецензируемом журнале, рекомендованном ВАК для публикации научных результатов. Кроме того получен патент на изобретение РФ.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, заключения, списка использованной литературы (106 наименований работ отечественных и зарубежных авторов) и 3 приложений, содержит 124 страницы машинописного текста, 30 рисунков, 14 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность исследований, сформулированы цель работы, научная новизна и практическая значимость, изложены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе приводится анализ современных представлений о кристаллизации твердой фазы из раствора, и как они трактуются касательно осаждения гиббсита из щелочно-алюминатных растворов. Обобщены известные из литературы способы ускорения процесса декомпозиции и возникающие при этом трудности с получением продукта необходимой крупности, рассмотрены известные технологии применения высокодисперсного гидроксида алюминия.

Во второй главе приведены результаты экспериментов по использованию солей алюминия для разложения щелочно-алюминатных растворов. Показано, что при низких температурах и без перемешивания удастся получить высокодисперсный, агломерированный гидроксид алюминия с высокой удельной поверхностью, который в свою очередь является активной затравкой. Изучены физико-химические свойства полученного активного гидроксида алюминия. Кроме того исследована кинетика декомпозиции щелочно-алюминатных растворов при использовании в качестве затравки солей алюминия и полученного активного гидроксида алюминия.

Известно, что все методы направленные на увеличение степени разложения щелочно-алюминатного раствора приводят к измельчению конечного продукта. Поэтому увеличение производительности декомпозиции при одновременном получении осадка необходимого качества является основной дилеммой передела.

Образование мелкокристаллического гидроксида алюминия нежелательно при производстве глинозема металлургического назначения, так как это приводит к потерям глинозема с пылью и ухудшает технологические показатели электролиза. При этом механизм измельчения до сих пор до конца не изучен.

Соли алюминия, добавленные в алюминатный раствор в твердом виде, приводят к значительному ускорению разложения алюминатного раствора, и как следствие - образуется мелкодисперсный гидроксид алюминия. Поэтому соли алюминия нашли применение только для получения глинозема неметаллургического назначения. Если удастся получить крупнодисперсный глинозем при использовании солей алюминия, то это позволило бы значительно ускорить разложение щелочно-алюминатного раствора процесса Байера и повысить экономическую эффективность глиноземного завода в целом.

Для изучения условий, при которых при декомпозиции щелочно-алюминатных растворов в присутствии солей алюминия выделяется крупнодисперсный осадок, было изучено влияние на процесс основных варьируемых параметров. К таким параметрам относятся: концентрация Na_2O_k , каустический модуль исходного раствора (α_k), температура, количество добавки соли алюминия, режим перемешивания и наличие в растворе примесей.

В ходе проведения лабораторных опытов нами было обнаружено, что главным параметром, отвечающим за крупность продукта при добавлении в раствор в качестве затравки соли алюминия, является температура процесса.

Влияние температуры декомпозиции на крупность получаемого осадка показано на рис. 1.

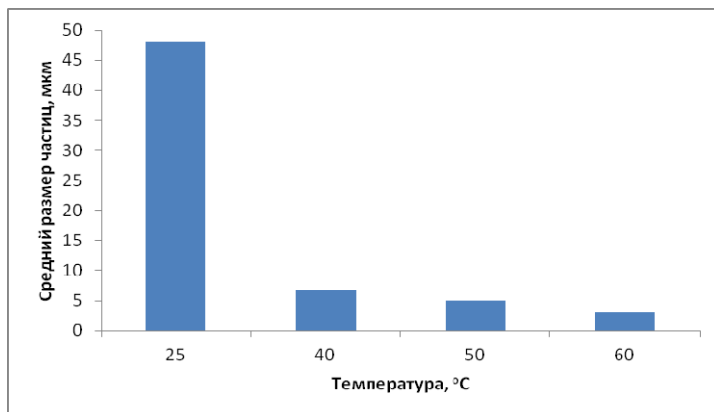


Рис. 1. Влияние температуры декомпозиции на крупность получаемого осадка

По гистограмме видно, что снижение температуры от 60 до 40 °C вначале незначительно влияет на крупность осаждаемого гидроксида алюминия, затем при дальнейшем снижении до 25 °C осадок становится крупнее. При этом перемешивание осуществлялось на устройстве ЭКРОС-6410м при низкой интенсивности. В тех же условиях, но при использовании верхнеприводной мешалки с большой интенсивностью перемешивания осадок получался

высокодисперсным даже при низких температурах. Поэтому в следующих опытах было решено проводить процесс без какого-либо перемешивания.

Результаты опытов по влиянию продолжительности процесса на степень разложения пересыщенного алюминатного при комнатной температуре и без перемешивания показаны на рис. 2. Декомпозиция осуществлялась при следующих параметрах: $\text{Na}_2\text{O}_k = 130$ г/л; $\alpha_k = 1,645$; $t = 23$ °C; добавка $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - 6,77$ г/л

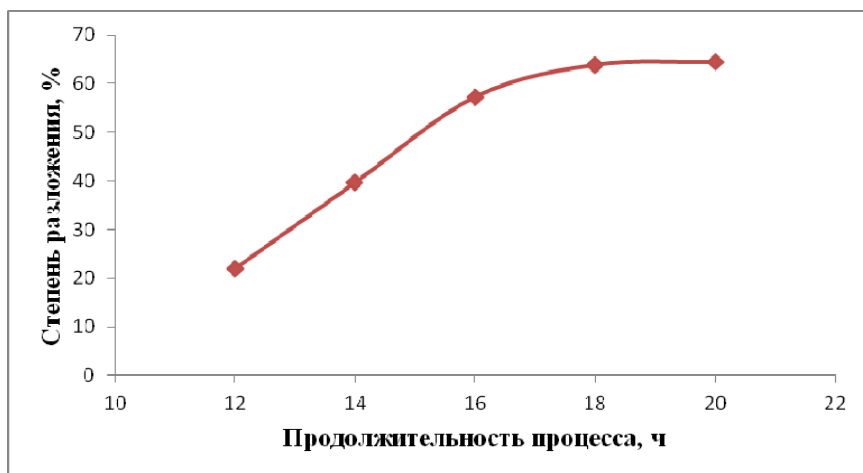


Рис. 2. Влияние продолжительности декомпозиции на степень разложения раствора

Как видно из рисунка вначале наблюдался длительный период индукции. После 12 часов началось интенсивное осаждение гидроксида алюминия из раствора. За следующие 4 часа из раствора выделилось 40% Al_2O_3 . Для сравнения при использовании заводской затравки в данных условиях процесс практически не идет.

Далее была исследована зависимость степени разложения алюминатного раствора от времени при различных температурах. В качестве затравки в каждом

опыте использовалось по 6,77 г/л шести водного хлорида алюминия. Данная навеска добавлялась к 150 мл щелочно-алюминатного раствора с концентрацией 150 г/л $\text{Na}_2\text{O}_\text{к}$ и $\alpha_\text{к} = 1,5$. Далее колба помещалась в водяную баню при заданной температуре. Результаты опытов показаны на рис. 3.

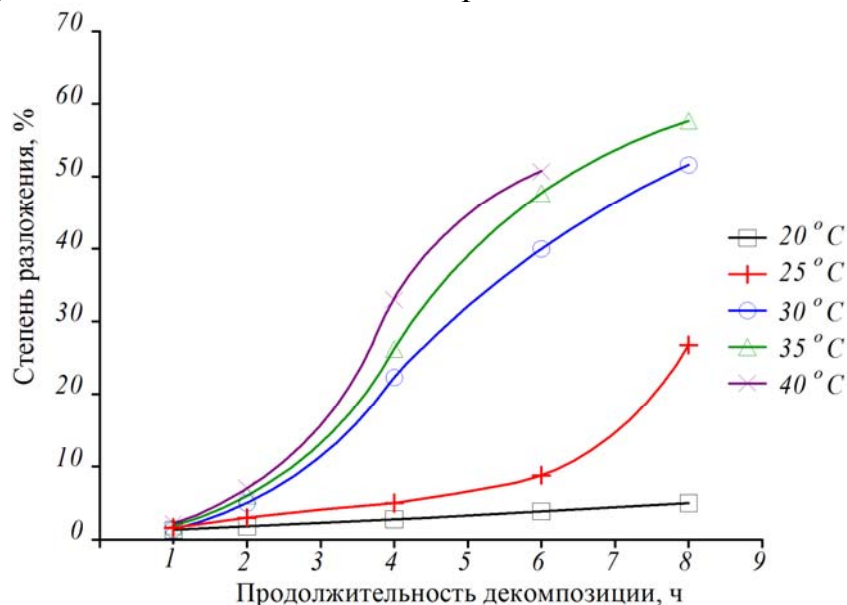


Рис. 3. Кинетические кривые декомпозиции при использовании хлорида алюминия в качестве затравки

Кривые имеют S-образный вид, что говорит об автокатализитичности процесса.

По построенным на рис.3 кинетическим кривым по известной методике, описанной А.Н. Зеликманом, была графически определена кажущаяся энергия активации процесса. Для этого кривые были обработаны при степени разложения раствора в 30%.

Результаты обработки кривых представлены в таблице 1.

Таблица 1

Данные обработки кинетических кривых осаждения активного гидроксида алюминия

Т, К	$(10^3/T)$, 1/К	$d\alpha/dt$	$\lg(d\alpha/dt)$
303	3,300	0,090	-1,046
308	3,247	0,140	-0,854
313	3,195	0,210	-0,678

Затем по результатам был построен график в координатах $\lg(d\alpha/dt) - (1/T) \cdot 10^3$ (рис. 4).

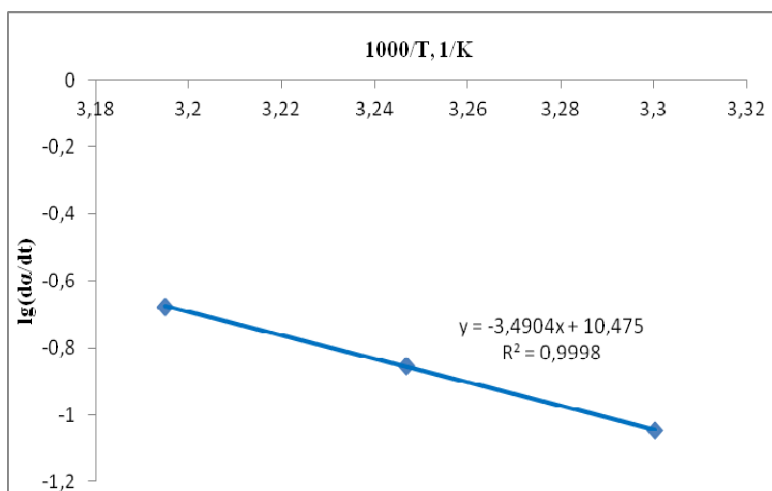


Рис. 4. Зависимость $\lg(da/dt) - (1/T) \cdot 10^3$ разложения алюминатного раствора при $\alpha=30\%$

По углу наклона прямой можно рассчитать значение энергии активации по уравнению:

$$E = 2,3Rt\alpha \quad (1)$$

Таким образом, было получено значение энергии активации процесса при степени разложения раствора 30%, которое равно 66,73 кДж/моль.

Столь быстрое разложение алюминатного раствора в присутствии малых добавок солей алюминия можно объяснить высокой удельной площадью поверхности продукта реакции:



При взаимодействии сульфата алюминия с алюминатом натрия по реакции (2) образуется активный гидроксид алюминия с удельной площадью поверхности (ВЕТ) в 34 м²/г. Для сравнения у заводской затравки удельная площадь поверхности от 0,1 до 1 м²/г.

По использованию сульфата алюминия для разложения щелочно-алюминатного раствора при низких температурах без перемешивания был получен патент РФ. Кроме того, получены положительные решения о выдаче патента на изобретение по использованию других солей алюминия: решение о выдаче патента на изобретение от 28 марта 2013 года по заявке № 2011151892/05 и решение о выдаче патента на изобретение от 28 января 2013 года по заявке № 2011151892/05 (патентообладатель Уральский федеральный университет).

В таблице 2 представлены результаты гранулометрического анализа полученного активного гидроксида алюминия, а также для сравнения приведен гранулометрический анализ продукционного гидроксида алюминия Богословского алюминиевого завода.

Таблица 2

Результаты гранулометрический анализ активного и заводского гидроксида алюминия

		Гранулометрический состав (%)						d50 мкм
	– 45 мкм	45 – 63 мкм	63 – 125 мкм	125 – 200 мкм	200 – 315 мкм	315-400 мкм	+400 мкм	
Активный гидроксид алюминия	3,1	2,5	10,3	15,4	25,8	23,1	19,5	283
Заводской гидроксид алюминия	13,5	19,2	62,5	4	1	-	-	69

Как видно гидроксид алюминия получается очень крупный, хотя его индекс истирания намного больше, чем промышленного гидроксида алюминия.

На рис. 5 показана электронная микрофотография гидроксида алюминия, полученного при использовании соли алюминия в качестве затравки.

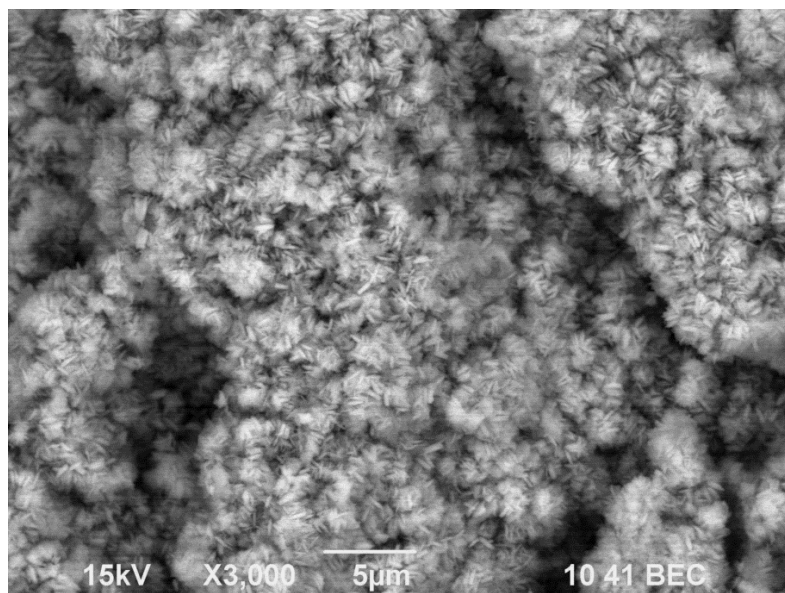


Рис. 5. Электронная микрофотография активного гидроксида алюминия

Можно сделать вывод, что при использовании солей алюминия для разложения щелочно-алюминатного раствора при низкой температуре и без перемешивания изменяется механизм кристаллизации гиббсита из щелочно-алюминатного раствора.

Полученный гидроксид алюминия был изучен при помощи ИК-спектроскопии (рис. 6), рентгеноструктурного анализа (рис. 7), термических методов анализа (рис. 8), а также классического химического анализа.

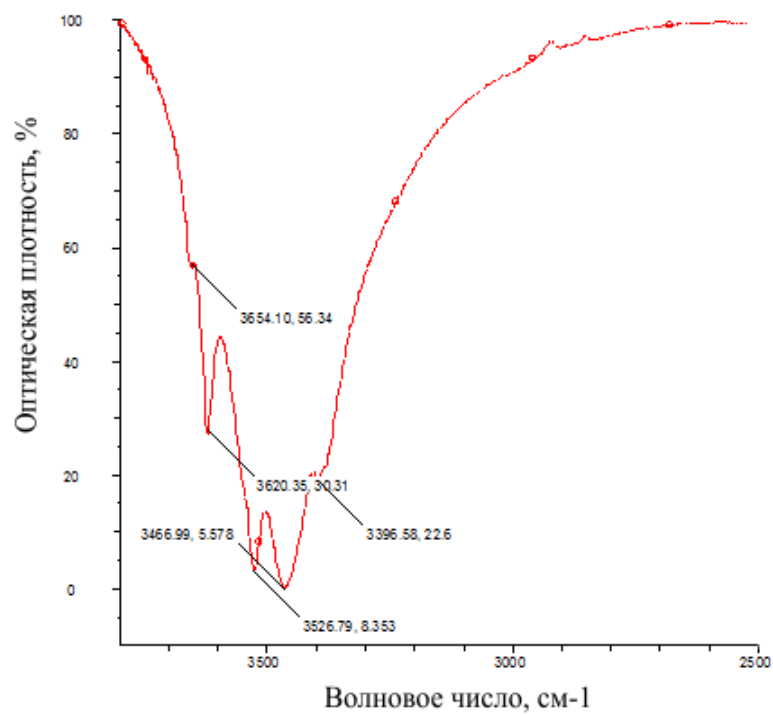


Рис. 6. ИК-спектрограмма активного гидроксида алюминия

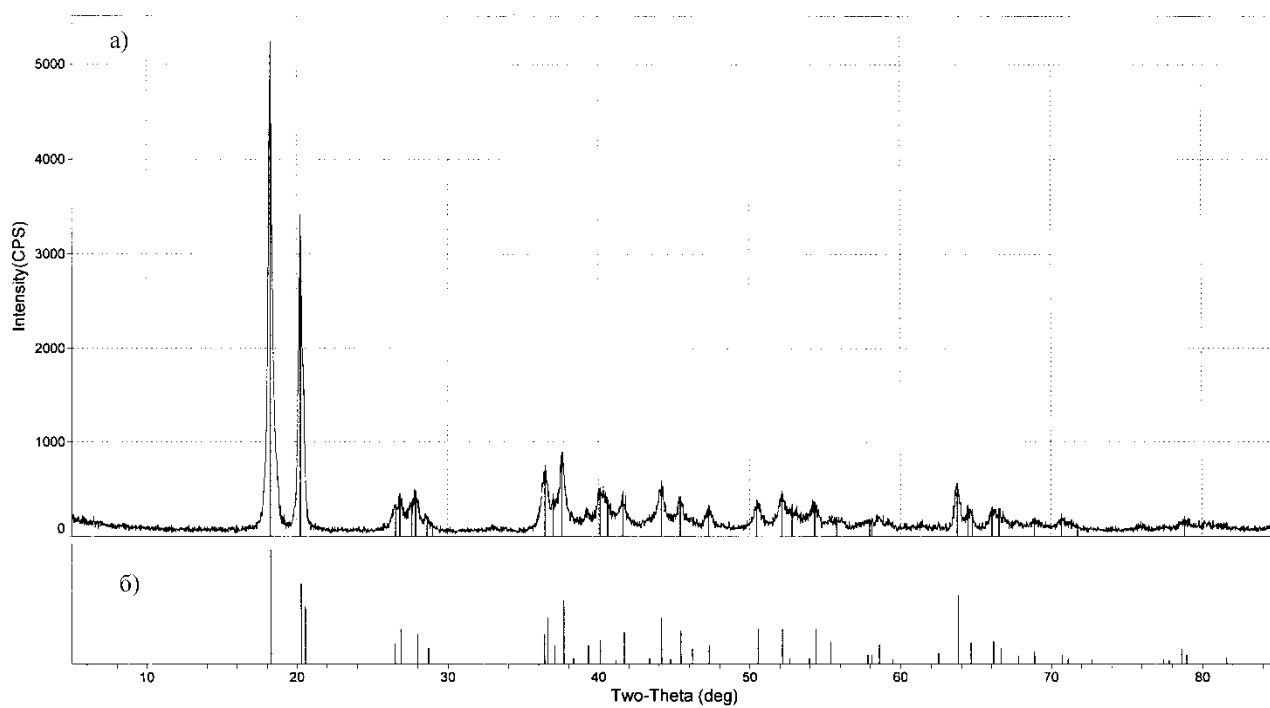


Рис. 7. Результаты рентгеноструктурного анализа

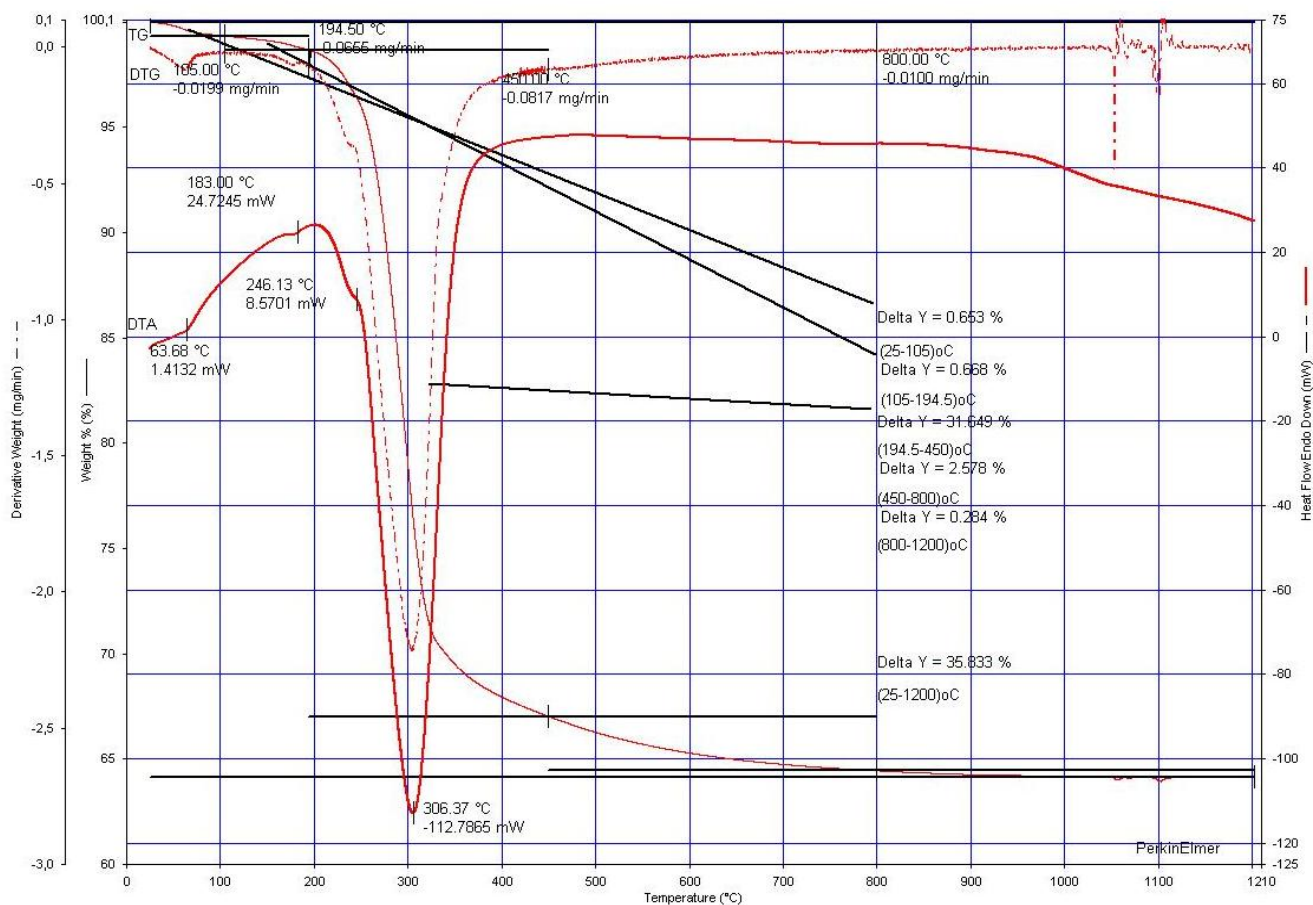
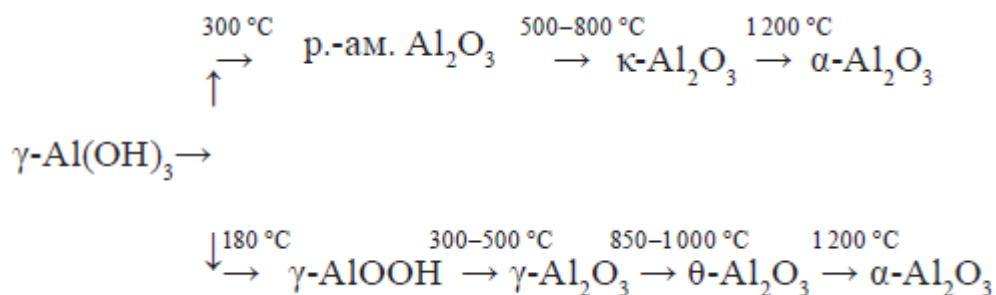


Рис. 8. Результаты синхронного термического анализа

ИК-спектроскопия и рентгеноструктурный анализ показывают, что гидроксид алюминия кристаллизуется при низких температурах и без перемешивания в виде гиббсита. Кроме того результаты синхронного термического анализа показывают, что данный гидроксид алюминия при прокатке минует стадию превращения в бемит. Возможные пути фазовых превращений гиббсита при нагреве показаны на схеме:



Образование в начальный момент рентгено-аморфного глинозема подтверждаются рентгеноструктурным анализом полученного гидроксида алюминия при постепенном нагреве (рис. 9).

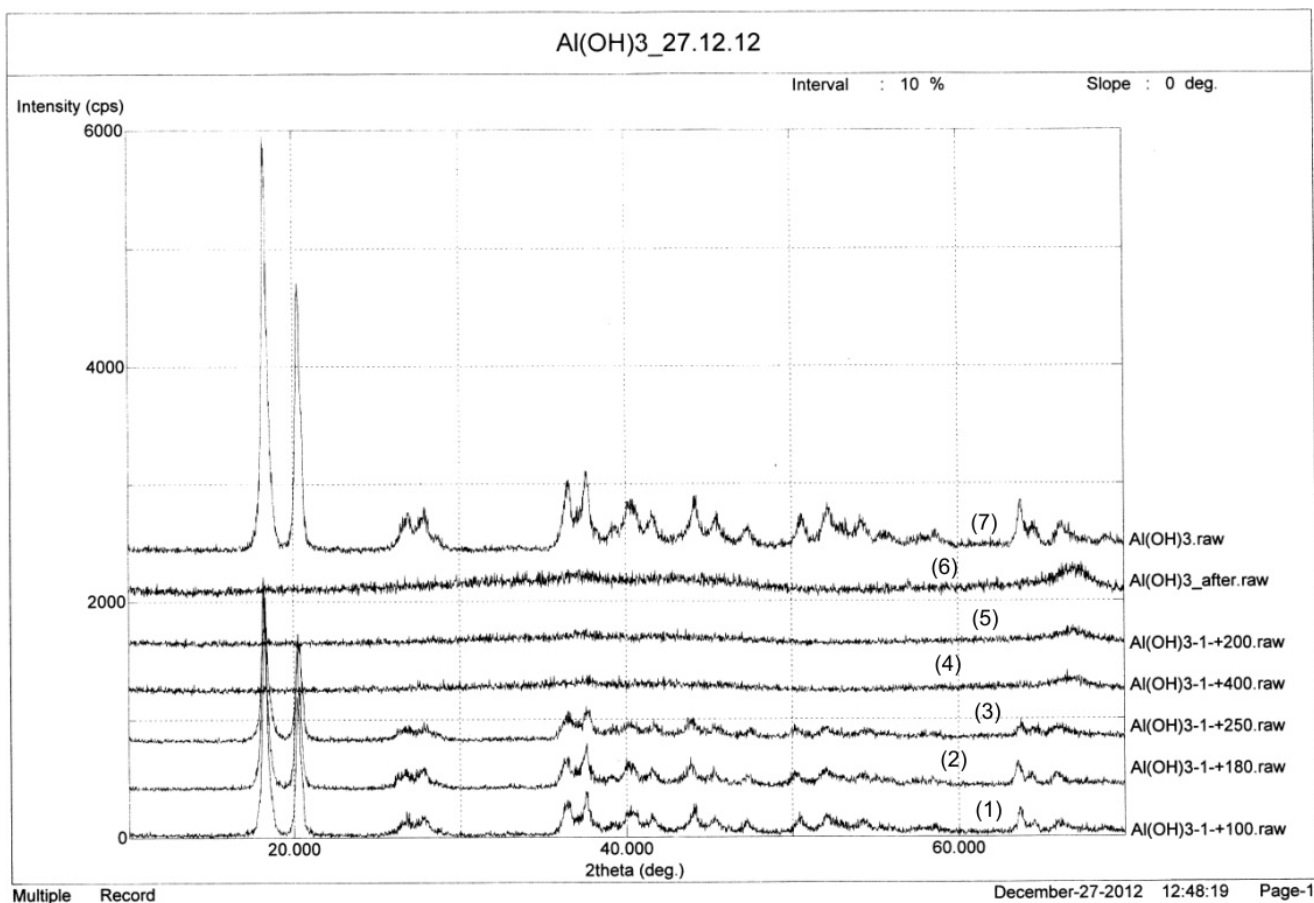


Рис. 9. Рентгенограммы активного гидроксида алюминия при повышении температуры до 100°C (1); 180°C (2); 250°C (3); 400°C (4) и при последующем охлаждении до 200°C (5); до 20°C (6) и для исходного состояния (7)

Кроме того, были исследованы физико-механические характеристики глинозема, полученного из активного гидроксида алюминия после кальцинации при температурах 950 - 1000 °С. Результаты изучения глинозема прошедшего предварительное механическое истирание показали, что по углу естественного откоса он соответствует заводскому аналогу, хотя его насыпная плотность несколько ниже. Удельная площадь поверхности полученного глинозема – 130 м²/г. Поэтому можно говорить о принципиальной возможности использования данного продукта для электролитического получения алюминия.

По предлагаемому техническому решению на 1 тонны глинозема будет расходоваться 130 кг сульфата алюминия. Поэтому с целью сокращения затрат на соль алюминия и на нейтрализуемую щелочь, активный гидроксид алюминия был в дальнейшем использован в качестве затравки.

Было обнаружено, что использование активной затравки в условиях промышленной декомпозиции при температуре от 50 до 70 °С и механическом перемешивании приводит к образованию высокодисперсного гидроксида алюминия. В то время как при пониженных температурах и без перемешивания,

полученный продукт имеет гранулометрический состав такой же, как и у затравки, который показан в таблице 2.

Результаты опытов по изучению влияния количества активной затравки на разложение щелочно-алюминатного раствора показаны на рис. 10. Процесс проводился без перемешивания, $\text{Na}_2\text{O}_\text{к} = 130$ г/л, $\alpha_\text{к} = 1,645$, $t = 23$ °С, продолжительность – 18 ч.

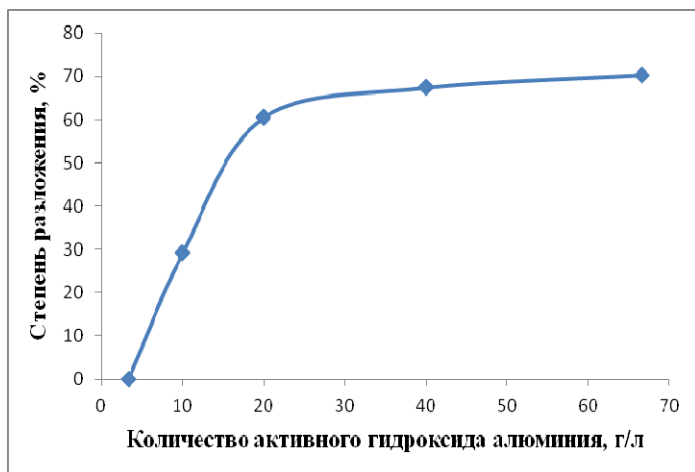


Рис. 10. Влияние количества активного гидроксида алюминия на степень разложения раствора

По приведенным результатам можно говорить о высокой активности гидроксида алюминия, полученного при помощи солей алюминия при низких температурах. Так степень разложения в 60% достигается уже за 18 ч. при затравочном отношении всего в 0,1 ед.

На способ переработки глиноземсодержащего сырья с использованием активной затравки для разложения щелочно-алюминатного раствора получено положительное решение о выдаче

патента на изобретение от 28 марта 2013 года, заявка № 2012107997/05 (патентообладатель Уральский федеральный университет).

При рекомендации данной технологии для внедрения на глиноземных заводах возникает проблема масштабирования процесса, так как отсутствие перемешивания создаст большой градиент концентрации по профилю аппарата. Как известно, перемешивание ускоряет диффузию реагента к границе раздела фаз и усредняет концентрацию раствора.

Наиболее приемлемым способом перемешивания, который не будет разрушать активный гидроксид алюминия, на наш взгляд, является декомпозиция во взвешенном слое, предложенная А.Н. Ляпуновым в 1957 году. Кроме того, результаты промышленных испытаний, проведенных ВАМИ совместно с А.И. Савченко на Богословском алюминиевом заводе, подтвердили возможность осуществления декомпозиции алюминатного раствора во взвешенном слое в промышленном масштабе.

Ввиду отсутствия возможности создания в лабораторных условиях взвешенного слоя за счет подачи раствора снизу с определенной скоростью, для моделирования процесса в лабораторных условиях перемешивание в наших опытах осуществлялось за счет барботирования воздуха через объем пульпы.

Для исследования влияния малоинтенсивного перемешивания на степень разложения щелочно-алюминатного раствора были проведены параллельные серии опытов, в одном случае без перемешивания, а в другом с барботажем воздуха через объем пульпы.

Декомпозиция осуществлялась в емкости объемом 400 мл, имеющей форму декомпозиера, где снизу с помощью насоса подавался воздух.

Во всех опытах в емкость помещали 300 мл алюминатного раствора с концентрацией Na_2O_k 150 г/л и $\alpha_k = 1,5$. Затравочное отношение 0,15 ед. (40 г/л).

В качестве затравки использовался гидроксид алюминия, полученный разложением алюминатного раствора (Na_2O_k 130 г/л и $\alpha_k = 1,65$) при помощи хлорида алюминия без перемешивания при комнатной температуре. Результаты опытов показаны на рис. 11.

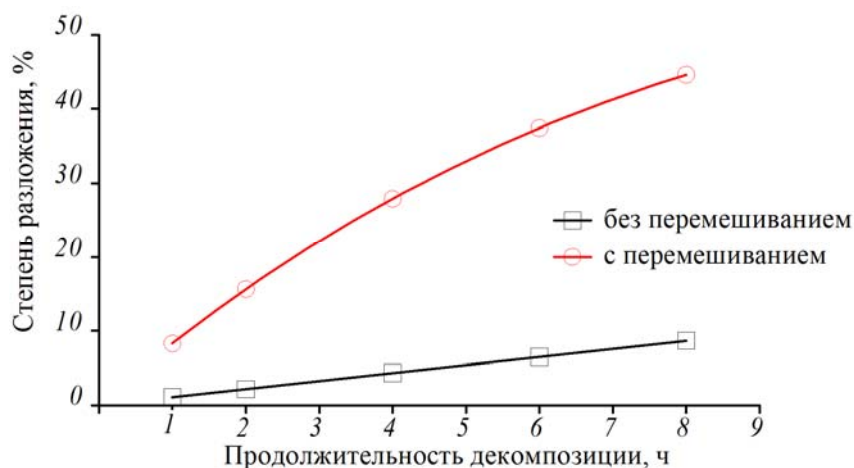


Рис. 11. Влияние перемешивания на степень разложения раствора

Результаты экспериментов показывают, что наличие перемешивания значительно увеличивает степень разложения раствора. Так из раствора было выделено 40% глинозема за 7 ч, в то время как без перемешивания при прочих равных условиях степень разложения не достигла 10%. При этом по крупности продукт не отличается от затравки, представляющей собой активный гидроксид алюминия.

В третьей главе представлены данные экспериментов по использования активного гидроксида алюминия для получения гидроксида алюминия неметаллургического назначения. Помимо этого показано, что благодаря развитой поверхности, активный гидроксид алюминия быстро растворяется в кислотах и может быть использован для получения дешевых коагулянтов.

Ранее было сказано, что высокодисперсный гидроксид алюминия может быть получен при использовании активного гидроксида алюминия в качестве затравки в условиях, которые соответствуют промышленному варианту декомпозиции, а именно температура 50-70 °С и интенсивное перемешивание.

В первую очередь было изучено влияние количества активного гидроксида алюминия, использованного в качестве затравки, на декомпозицию щелочно-алюминатного раствора при повышенной температуре (50-40 °С) и следующих параметрах процесса: $\text{Na}_2\text{O}_k = 130$ г/л; $\alpha_k = 1,645$; $t = 50-40$ °С; $\tau = 5$ ч.

Гидроксид алюминия для всех опытов был получен разложением щелочно-алюминатного раствора ($\text{Na}_2\text{O}_k = 130$ г/л, $\alpha_k = 1,65$) при отсутствии

перемешивания, при комнатной температуре и добавке 6,77 г/л 18 водного сульфата алюминия.

Результаты опытов показаны на рис. 12.

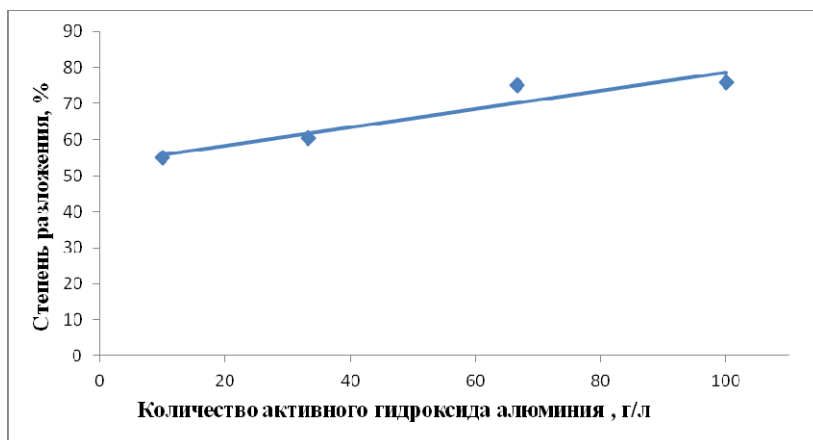


Рис. 12. Влияние количества активного гидроксида алюминия на декомпозицию щелочно-алюминатного раствора

Видно, что процесс протекает очень интенсивно, и за 5 ч уже удается выделить из раствора до 75% глинозема. Столь высокая скорость разложения объясняется перекристаллизацией с измельчением, в ходе которой в начальный момент за счет растворения части затравки сильно понижается каустический модуль раствора. При этом осадок получается очень мелким,

полуаморфным и его тяжело отделить от маточного раствора.

Для большинства неметаллургических целей необходим хорошо откристаллизованный гидроксид алюминия. Поэтому в последующих опытах было снижено количество затравки до 5 г/л и время процесса увеличено до 20 ч.

Влияние продолжительности процесса на степень разложения раствора показано на рис. 13. Процесс проводился в следующих условиях: $\text{Na}_2\text{O}_k = 130$ г/л; $\alpha_k = 1,645$; $t = 50$ °С; з.о. = 0,0025 ед.

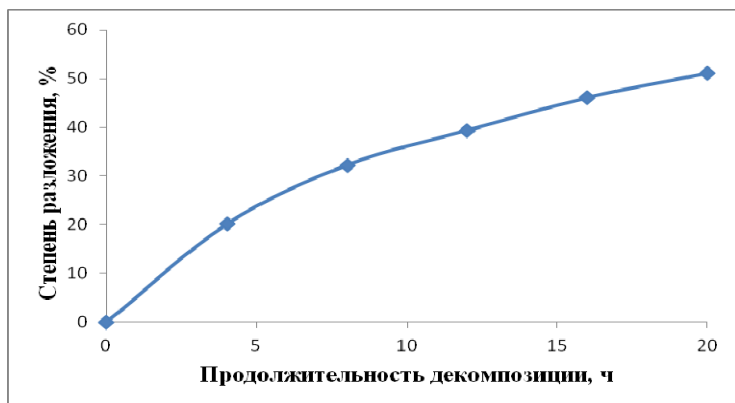


Рис. 13. Влияние продолжительности декомпозиции на степень разложения раствора

В результате степень разложения раствора за 20 ч незначительно превысила 50%, но был получен хорошо откристаллизованный продукт.

Опыты были продолжены изучением влияния температуры на крупность получаемого осадка.

Данные опытов по влиянию температуры на крупность продукта представлены в таблице 3.

Таблица 3

Влияние температуры на крупность получаемого продукта и степень разложения щелочно-алюминатного раствора

t, °C	50	60	70	80
d50, мкм	1,03	1,21	0,84	60
Степень разложения, %	50,7	51,1	42,9	5,6
Извлечение Al_2O_3 из раствора относительно максимального теоретически возможного, %	77,64	89,81	90,76	15,49
Длительность периода индукции, мин	65	10	20	-

$Na_2O_K = 150$ г/л; $\alpha_K = 1, 5$; $\tau = 5$ ч; з.о. = 0,06 ед.

Таким образом, можно сделать вывод, что мелкий продукт получается при температурах ниже 70 °C. При температуре в 80 °C осадок не разрушился даже после 5 часов декомпозиции. При этом видно, чем быстрее разрушается активный гидроксид алюминия (длительность периода индукции), тем выше извлечение глинозема из раствора относительно максимально теоретически возможного. Крупность продукта не зависит от того, насколько быстро произошло разрушение. В итоге, по-видимому, основным механизмом получения высокодисперсного глинозема в нашем случае является перекристаллизация с измельчением, которая наблюдалась и в других исследованиях с применением затравки с высокой удельной площадью поверхности.

Хотя механизм перекристаллизации до сих пор нуждается в дополнительных исследованиях, нам впервые удалось обнаружить, что перекристаллизация с измельчением происходит только в узком температурном интервале, который соответствует промышленным условиям декомпозиции. Поэтому можно предположить, что растворение будет происходить только при высокой степени полимеризации раствора, когда выделяется большое количество гидроксильных ионов по схеме:



Возможно, что щелочно-алюминатный раствор становится ненасыщенным по отношению к затравке с высокой удельной поверхностью, чем и объясняется ее растворение в начальный момент.

Микрофотография высокодисперсного гидроксида алюминия, полученного при 60 °C, показана на рис. 14.

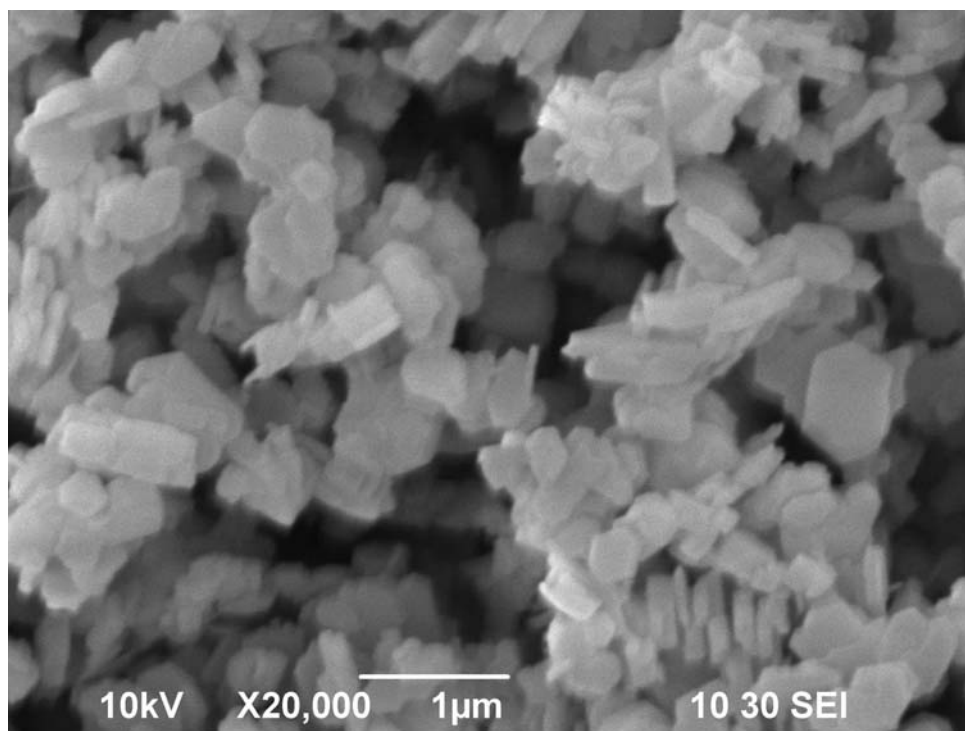


Рис. 14. Электронная микрофотография высокодисперсного гидроксида алюминия, полученного при 60 °С

На микрофотографии видно, что агломераты, из которых состояла активная затравка, разрушились, и образовались частички в форме гексагональных пластинок крупностью не более 1-2 мкм.

Таким образом, в ходе исследования были подобраны оптимальные условия (температура, концентрация, продолжительность, количество затравки), при которых получается хорошо откристаллизованный осадок крупностью не более 2 мкм при удовлетворительной степени разложения раствора.

Сравнительная характеристика высокодисперсных гидроксидов алюминия, получаемых для неметаллургических целей в мире, показана в табл. 3.

Таблица 3

Сравнительная характеристика высокодисперсных гидроксидов алюминия трех зарубежных фирм и полученного нами продукта

Характеристика	Albermarle	Shova Denko	KC Corp	Наш продукт
Влажность (105 °С), %	<0,35	0,2	0,2	-
Al(OH) ₃ , %	99,4	99,6	99,5	99,4
Fe ₂ O ₃ , %	0,01	0,01	0,01	0,01
SiO ₂ , %	0,02	0,01	0,01	0,03
Na ₂ O, %	0,30	0,32	0,35	0,35
+45 мкм, %	0,01	0,02	0,01	0,00
Средний размер частиц (d50), мкм	1,3-2,2	1,0	1,2	1,0

В четвертой главе показана предлагаемая технологическая схема, которая позволит исключить оборот затравки и значительно ускорить процесс при одновременном получении продукта, как металлургического, так и неметаллургического назначения. А также приводится расчет экономических показателей предлагаемой технологии.

Предлагаемая технологическая схема показана на рис. 15.

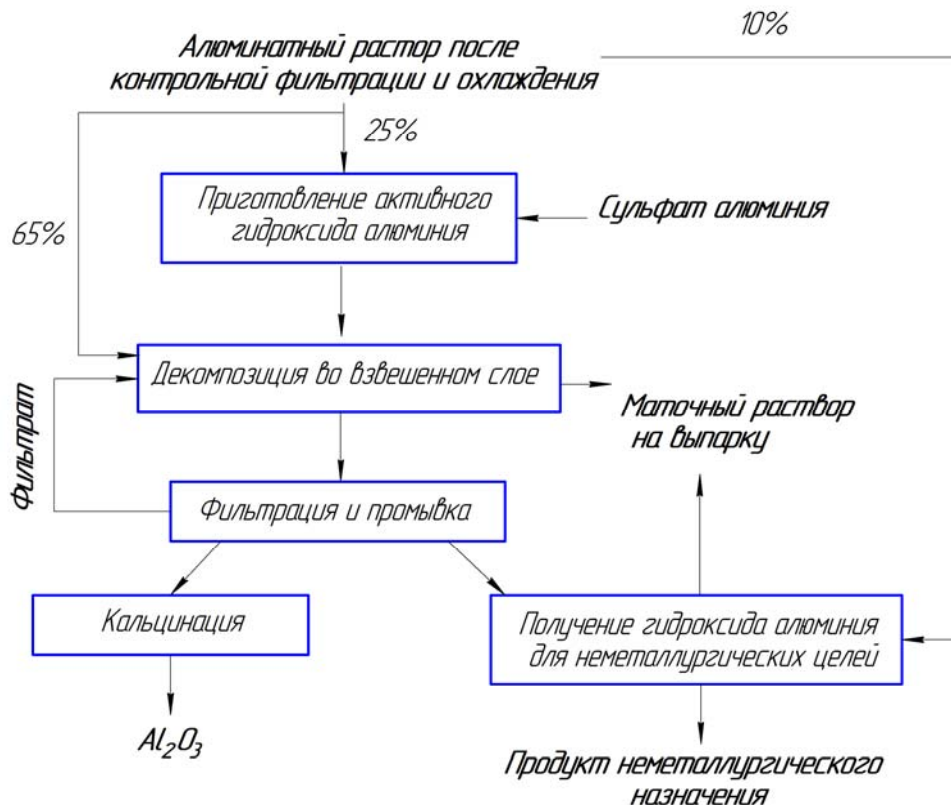


Рис. 15. Предлагаемая технологическая схема декомпозиции

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

В диссертационной работе, посвященной изучению влияния солей алюминия на разложение щелочно-алюминатных растворов, получены следующие основные научные и практические результаты:

1. Впервые установлено, что низкие температуры и отсутствие перемешивания позволяют получить крупнодисперсный продукт при использовании солей алюминия в качестве затравки для разложения щелочно-алюминатного раствора. Одновременно удастся сократить продолжительность процесса декомпозиции в 3 раза.

2. Высокую скорость декомпозиции можно объяснить развитой удельной поверхностью продукта взаимодействия соли алюминия с алюминатным раствором. Удельная поверхность полученного активного гидроксида алюминия – 34 м²/г, что как минимум в 30 раз больше, чем у заводской затравки. В дальнейшем это позволит значительно сократить затравочное отношение.

3. Установлены следующие оптимальные условия процесса: концентрация каустической щелочи 140-150 г/л; каустический модуль 1,5-1,65; температура 25-30°C; продолжительность декомпозиции в зависимости от температуры (не более 20 ч для 25°C), добавка соли алюминия 5-7 г/л.

4. По результатам химического анализа, ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа было установлено, что активный гидроксид алюминия представляет собой гиббсит.

5. По гранулометрическому анализу активный гидроксид алюминия крупнее песчаного. Изучение физико-механических характеристик глинозема, полученного при прокатке активного гидроксида алюминия, показало принципиальную возможность использования его в металлургических целях.

6. Интенсивное перемешивание и температуры более 40°C приводят к разрушению активного гидроксида алюминия и образованию высокодисперсного осадка. Медленное перемешивание (барботажа воздуха через слой пульпы) позволяет сохранить крупность продукта при одновременном увеличении скорости процесса.

7. Образование высокодисперсного гидроксида алюминия при повышении температуры декомпозиции может быть использовано для получения оксидов и гидроксидов алюминия неметаллургического назначения с низкой себестоимостью.

8. Были определены следующие оптимальные условия образования высокодисперсного гидроксида алюминия: концентрация каустической щелочи 140-150 г/л; каустический модуль 1,5-1,65; температура 60°C; продолжительность декомпозиции 20 ч, добавка активного гидроксида алюминия 5 г/л. При данных условиях был получен хорошо откристаллизованный гидроксид алюминия крупностью не более 2 мкм.

9. По результатам исследования предложена технологическая схема участка декомпозиции, с помощью которой можно исключить оборот затравки из цикла Байера и повысить экономическую эффективность предприятия за счет производства гидроксида алюминия неметаллургического назначения.

По теме диссертации опубликованы следующие работы:

Статьи в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК:

1. Логинова И.В. Разложение щелочно-алюминатного раствора с использованием сульфата алюминия в операции декомпозиции / И.В. Логинова, **А.А. Шопперт** // Цветные металлы, 2012. № 8. С. 46-49.

В других изданиях:

2. Пат. 2447023 (РФ). Способ переработки глиноземсодержащего сырья / И.В. Логинова, Ю.Н. Логинов, **А.А. Шопперт**. 2012.

3. **Шопперт А.А.** Изучение вопроса повышения процента разложения щелочно-алюминатных растворов способа Байера / А.А. Шопперт, И.В. Логинова // Сборник тезисов докладов XVI Уральской международной конференция молодых ученых «Студент и научно-технический прогресс». Екатеринбург: ГОУ ВПО «УГТУ-УПИ», 2009. Т.4, С.136-137

4. Панов Д.С. Исследование влияния различных минерализаторов на процесс декомпозиции щелочно-алюминатных растворов / **А.А. Шопперт**, И.В. Логинова, Д.С. Панов // Сборник тезисов докладов XVI Уральской международной конференция молодых ученых «Студент и научно-технический прогресс». Екатеринбург: ГОУ ВПО «УГТУ-УПИ», 2009. Т.2, С.32-34

5. Логинова И.В. Получение литий содержащего глинозема из щелочно-алюминатных растворов процесса Байера / И.В. Логинова, **А.А. Шопперт** // Материалы II международной интерактивной научно-практической конференции «Инновации в материаловедении и металлургии». Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2012. С.192-193

6. Логинова И.В. Изучение влияния поверхности затравочного гидроксида алюминия на разложение щелочно-алюминатного раствора / И.В. Логинова, **А.А. Шопперт** // Материалы II международной интерактивной научно-практической конференции «Инновации в материаловедении и металлургии». Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2012. С.194-196